非線形格子の熱的性質

戸田盛和（横浜国大工応数）

ソリトンの統計を考える上で一つの目標とするため，非線形格子の分配関数を求めておきたい。ここでは1次元格子に対し，扱いやすいpressure ensembleを考察し，分配関数と1体分布関数を求める。さらに剛体球系と調和格子を両方の極限として調べることにする。

1. Pressure ensemble

N個の分子からなる1次元格子を考え，この他に左端に固定された分子を1個おく。固定された分子を$n=0$，その右に順次に$n=1, 2, \cdots, N$の分子が並んでいるものとする。この体系の一番右の分子$n=N$には右方から圧力pが加わっているとし，圧力一定の統計力学的ensembleを扱う。温度をTとし

$$\beta = \frac{1}{kT} , \qquad \gamma = \frac{p}{kT} \tag{1.1}$$

と書く。最近接分子間の相互作用だけを考え，そのポテンシャルを

$$\phi(r_n) = \phi(x_n - x_{n-1}) \tag{1.2}$$

とする。ここでx_nはn番目の分子の位置を表わす。x_Nを定めたときの状態和（分配関数）は，これを$K_N(x_N)$とすると

$$K_N(x_N) = \int \cdots \int e^{-\beta \sum_n \phi(r_n)} dx_1 \cdots dx_{N-1}$$

$$= \int \cdots \int \prod e^{-\beta \phi(x_n - x_{n-1})} dx_1 \cdots dx_{N-1} \tag{1.3}$$

これは求めにくいので Fourier-Laplace 変換を作ると

$$\int_{-\infty}^{\infty} K_N e^{-\gamma x_N} dx_N = \prod_n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \phi(r_n) - \gamma r_n} dr_n$$

$$= Q(\gamma)^N \tag{1.4}$$

となる，ただし

$$Q(\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \phi(x) - \gamma x} dx \tag{1.5}$$

この体系において n 番目の分子が x にある確率，すなわち分布関数を $g_n(x)$ とすると

$$g_n(x) = \frac{1}{Q(\gamma)^n} K_n(x) e^{-\gamma x} \qquad (1.6)$$

で与えられる． 全体としての分布関数は $g(x) = \sum_n g_n(x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_n(x)\,dx = 1 \qquad (1.7)$$

ここで $$K_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x-x')K_{n-1}(x')\,dx' \qquad (1.8)$$

が成り立つから

$$\int_{-\infty}^{\infty} K_n(x)\,e^{-\gamma x}\,dx = Q(\gamma)^n \qquad (1.9)$$

また x_n の平均（状態方程式）は

$$\bar{x}_n = \int_{-\infty}^{\infty} x\,g_n(x)\,dx \quad , \qquad \bar{r} = \frac{1}{n}\bar{x}_n = -\frac{\partial}{\partial\gamma}\log Q(\gamma) \qquad (1.10)$$

で与えられる．

2. 非線形格子

$$\phi(r) = \frac{a}{b}e^{-b(r-\sigma)} + a(r-\sigma) - \frac{a}{b} \qquad -\infty < r < \infty \qquad (2.1)$$

とする．このとき

$$Q(\gamma) = e^{-\gamma\sigma}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\beta\frac{a}{b}(e^{-bx}-1) - (\beta a+\gamma)x\right\}dr$$

ここで $y = e^{-br}$ とおくと

$$Q(\gamma) = e^{-\gamma\sigma}\frac{e^{\beta a/b}}{b}\int_0^{\infty} y^{-1+(\beta a+\gamma)/b}\,e^{-\beta a y/b}\,dy$$

$$= e^{-\gamma\sigma}\frac{e^{\beta a/b}}{b}\left(\frac{b}{a\beta}\right)^{(\beta a+\gamma)/b}\Gamma\left(\frac{\beta a+\gamma}{b}\right) \qquad (2.2)$$

ただし，ここで $\Gamma(z)$ は ガンマ関数 である。状態方程式は

$$\bar{r} = \sigma - \frac{1}{b}\left\{\log\frac{b}{\beta a} + \psi\left(\frac{\beta a+\gamma}{b}\right)\right\} \qquad (2.3)$$

ただし

$$\psi(x) = \frac{d\,\Gamma(x)}{dx}$$

は digamma 関数を表わす． →戸田盛和「非線形格子力学」（岩波）．

ポテンシャル (2.1) は 図 1 のように，$b\to\infty$ で 剛体球に引力がついたもので

$b\to 0$ では $\kappa = ab$ を力の定数とする調和力ポテンシャルになる．したがってこの両極限で (2.2), (2.3) は剛体球系および調和格子の式を与えるはずである．次にこれを確かめよう．

(a) 剛体球 limit．　$b\to\infty$

このときは (2.2) で $\Gamma(z)$ の z は $z \ll 1$ となる．

$z\ll 1$ で $\quad \Gamma(z) \simeq \sqrt{\dfrac{\pi}{z\sin\pi z}\,\dfrac{1-z}{1+z}} = \dfrac{1}{z}\{1+O(z)\}$ $\hfill (2.4)$

したがって (2.2) から直ちに

$$Q(\gamma) \simeq \frac{e^{-\gamma\sigma}}{\beta a+\gamma} \qquad (b\to\infty) \quad (2.4) \tag{2.5}$$

(2.3) は

$$\bar{r} = -\frac{\partial}{\partial\gamma}\log Q \simeq \sigma + \frac{1}{\beta a+\gamma} = \sigma + \frac{kT}{a+p} \tag{2.6}$$

を与える．

(b) 調和格子 limit．$b\to 0$　ただし $\kappa = ab =$ 有限

このときは

$z\gg 1$ で $\quad \Gamma(z) \simeq \sqrt{\dfrac{2\pi}{z}}\, e^{-z} z^{z}$ （Stirling の式） $\hfill (2.7)$

したがって (2.2) から

$$Q(\gamma) \simeq e^{-\gamma\sigma}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta ab}}\, e^{-\frac{\gamma}{b}} \left(\frac{\beta a+\gamma}{\beta a}\right)^{(\beta a+\gamma)/b} \tag{2.8}$$

ここで $b\to 0$，$\kappa = ab =$ 有限 のとき

$$\frac{\beta a+\gamma}{b}\log\left(\frac{\beta a+\gamma}{\beta a}\right) \simeq \frac{\beta a+\gamma}{b}\left(\frac{\gamma}{\beta a} - \frac{1}{2}\frac{\gamma^2}{\beta^2 a^2}\right) \simeq \frac{\gamma}{b} + \frac{1}{2}\frac{\gamma^2}{\beta ab} \tag{2.9}$$

であるから

$$Q(\gamma) \simeq \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\kappa}}\exp\left(-\gamma\sigma + \frac{\gamma^2}{2\beta\kappa}\right) \tag{2.10}$$

$$\bar{r} = -\frac{\partial}{\partial\gamma}\log Q \simeq \sigma - \frac{\gamma}{\beta\kappa} = \sigma - \frac{p}{\kappa} \tag{2.11}$$

3(a) 剛体球系の場合の直接の計算

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & (x<\sigma) \\ a(x-\sigma) & (x>\sigma) \quad (a>0) \end{cases} \tag{2.12}$$

これに対し

$$Q(\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\phi(r)-\gamma r}\,dr = \frac{e^{-\gamma\sigma}}{\beta a+\gamma} \tag{2.13}$$

これは (2.4) と一致している．

さらにこのとき

$$Q(\gamma)^n = \frac{e^{-n\gamma\sigma}}{(\beta a+\gamma)^n} = \frac{e^{n\beta a\sigma}}{(n-1)!}\int_{n\sigma}^{\infty} e^{-(\beta a+\gamma)x}(x-n\sigma)^{n-1}dx \tag{2.14}$$

故に(1.9)の逆変換として

$$K_n(x)=\begin{cases}0 & (x<n\sigma)\\ \dfrac{1}{(n-1)!}(x-n\sigma)^{n-1}e^{-\beta a(x-n\sigma)} & (x>n\sigma)\end{cases} \qquad (2.15)$$

これを用いて分布関数は

$$g_n(x)=\begin{cases}0 & (x<n\sigma)\\ \dfrac{(x-n\sigma)^{n-1}}{(n-1)!}e^{-(\beta a+\gamma)(x-\sigma)}(\beta a+\gamma)^n & \\ =\dfrac{(x-n\sigma)^{n-1}}{(n-1)!}\dfrac{e^{-x/(\bar{r}-\sigma)}}{(\bar{r}-\sigma)^n} & (x>n\sigma)\end{cases} \qquad (2.16)$$

となる。ただしここで状態方程式 $\bar{r}=\sigma+\dfrac{kT}{a+p}=\sigma+\dfrac{1}{\beta a+\gamma}$ を用いた。

3(b) 調和格子

$$\phi(r)=\frac{\kappa}{2}(r-\sigma)^2 \qquad (3.1)$$

このとき直ちに

$$Q(\gamma)=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta\phi(r)-\gamma r}dr=\sqrt{\frac{2\pi}{\beta\kappa}}\exp\left(-\gamma\sigma+\frac{\gamma^2}{2\beta\kappa}\right) \qquad (3.2)$$

これは(2.10)と一致している。さらに

$$Q(\gamma)^n=\sqrt{\frac{\beta\kappa}{n2\pi}}\left(\frac{2\pi}{\beta\kappa}\right)^{n/2}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{-\frac{\beta\kappa}{2n}(x-n\sigma)^2\right\}e^{-\gamma x}dx \qquad (3.3)$$

と書けるから(1.9)の逆変換として

$$K_n(x)=\sqrt{\frac{\beta\kappa}{n2\pi}}\left(\frac{2\pi}{\beta\kappa}\right)^{n/2}\exp\left\{-\frac{\beta\kappa}{2n}(x-n\sigma)^2\right\} \qquad (3.4)$$

したがって

$$g_n(x)=\sqrt{\frac{\beta\kappa}{n2\pi}}\exp\left\{-\frac{\beta\kappa}{2n}(x-n\sigma)^2-\gamma x+n\gamma\sigma-\frac{n\gamma^2}{2\beta\kappa}\right\}$$
$$=\sqrt{\frac{\beta\kappa}{n2\pi}}e^{-(\beta\kappa/2n)(x-n\bar{r})^2} \qquad (3.5)$$

ただしここで状態方程式 $\bar{r}=\sigma-\dfrac{p}{\kappa}$ を用いた。

(注) 剛体球についての分布関数の計算はすでに永宮健夫氏によって求められている。調和格子についての計算もすでに知られたものである。これらについては戸田盛和:「液体構造論」にくわしく述べてある。

4. 上の計算からわかるようにΓ関数は指数型ポテンシャル(2.1)と密接な関係がある. この点を明かにし, さらにStirlingの公式をこの観点から導いてみよう。

ガンマ関数は

$$\Gamma(z)=\int_0^\infty t^{-1+z}e^{-t}dt$$

によって定義される. ここで

$$t=zy$$

とおけば

$$z^{-z}\Gamma(z)=\int_0^\infty y^{-1+z}e^{-zy}dy$$

$y=e^{-r}$ とおいて
$$=e^{-z}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-z\phi(r)}dr$$

となる. ただしここで

$$\phi(r)=e^{-r}+r-1$$

であるが, これは指数型ポテンシャル(2.1)にほかならない.

$\phi(r)$ は $r=0$ で 0 であり, この付近で

$$\phi(r)=\frac{1}{2}r^2-\frac{1}{6}r^3+\frac{1}{24}r^4-\cdots$$

と展開される. $z\gg1$ のときは右辺第1項 $\frac{1}{2}r^2$ だけをとれば十分である.
(調和ポテンシャル)

したがって

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{z}{2}r^2}dr=\sqrt{\frac{2\pi}{z}}$$

を用いて

$$\Gamma(z)\simeq\sqrt{\frac{2\pi}{z}}\,z^z e^{-z}\qquad(z\gg1)$$

を得る.

さらに漸近展開としては

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-z\left(\frac{1}{2}r^2-\frac{r^3}{6}+\frac{1}{24}r^4\right)}dr\simeq\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{z}{2}r^2}\left(1+\frac{z}{6}r^3+\frac{z^2}{72}r^6\right)\left(1-\frac{z}{24}r^4\right)dr$$

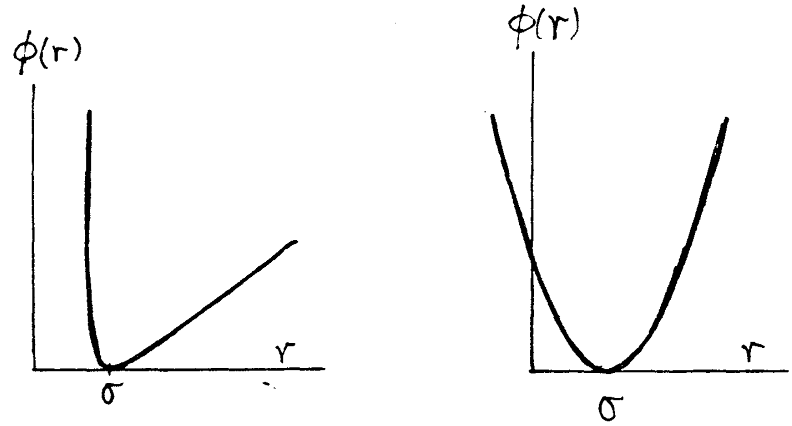
$$\simeq\sqrt{\frac{2}{z}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\zeta^2}\left(1+\frac{1}{9z}\zeta^6-\frac{1}{6z}\zeta^4\right)d\zeta=\sqrt{\frac{2\pi}{z}}\left\{1+\left(\frac{1}{9}\frac{15}{8}-\frac{1}{6}\frac{3}{4}\right)\frac{1}{z}\right\}$$

$$=\sqrt{\frac{2\pi}{z}}\left(1+\frac{1}{12z}\right)$$

により

$$\Gamma(z)\simeq\sqrt{\frac{2\pi}{z}}\,z^z e^{-z}\left(1+\frac{1}{12z}\right)\qquad(\text{Stirling 公式})$$

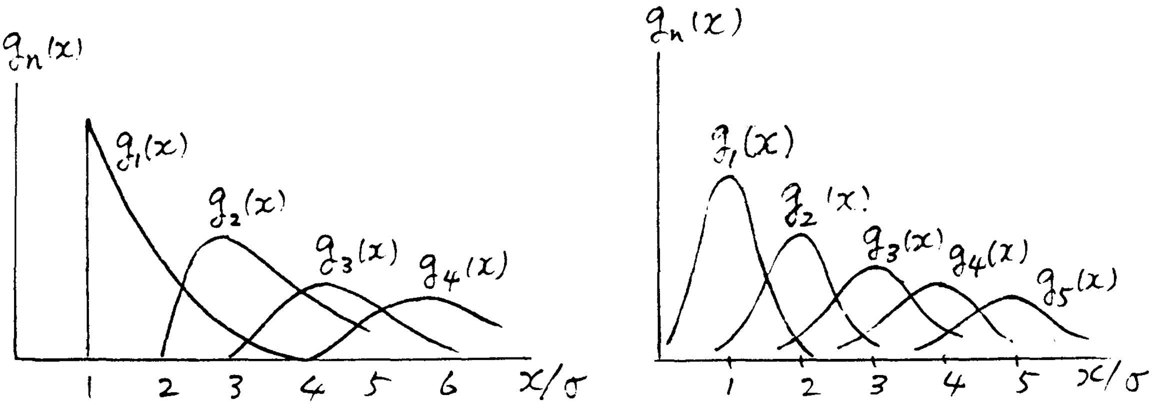
を得る.



(a) 剛体球に近い場合
($b \gg \frac{1}{\sigma}$)

(b) 調和ポテンシャルに近い場合
($b \ll \frac{1}{\sigma}$, ab=有限)

図1. 指数型ポテンシャル (2.1)



(a) 剛体球系

(b) 調和格子

図2. 分子分布関数
(概念図. $\bar{r}$を適当に与えた場合)